

**POLYMERIC AZO DYE AND ITS USE**

Patent Number: JP2000186227  
Publication date: 2000-07-04  
Inventor(s): MATSUZAKI YORIAKI; OI TATSU; TAKUMA HIROSUKE  
Applicant(s): MITSUI CHEMICALS INC  
Requested Patent: ☐ JP2000186227  
Application Number: JP19980221834 19980805  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09B69/10; B41J2/01; B41M5/00; C09D11/00  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an azo dye being excellent in light fastness and water solubility and giving a recording fluid improved in image quality, rapid drierability, and storage stability by introducing a specified azo bond into each of the structural units of an aromatic amine resin.

**SOLUTION:** An azo bond is introduced into each of the structural units of an aromatic amine resin obtained by reacting an aromatic amine compound of formula I with a bis-halogenomethyl derivative of formula II at 0-130 deg.C for 5-40 hr to obtain a polymeric azo dye of formula III. In the formulae, R is H, hydroxyl, amino, carboxyl (carboxylate), sulfo (sulfonate), an alkyl, a halogenoalkyl, or an alkoxyl; x is 0-3; A is an optionally substituted phenylene, an optionally substituted diphenylene, an optionally substituted diphenyl ether, or an optionally substituted naphthylene; D is an azo such as monoazo, disazo, trisazo, tetrakis azo or an amino, provided that at least one of them is an azo; z is 0-300; and  $y=z+2$ .

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19)

(11) Publication number: 2000186227 A

Generated Document

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 10221834

(51) Intl. Cl.: C09B 69/10 B41J 2/01 B41M 5/00 C09D  
11/00

(22) Application date: 05.08.98

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 04.07.00

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: MITSUI CHEMICALS INC

(72) Inventor: MATSUZAKI YORIAKI  
OI TATSU  
TAKUMA HIROSUKE

(74) Representative:

(54) POLYMERIC AZO DYE  
AND ITS USE

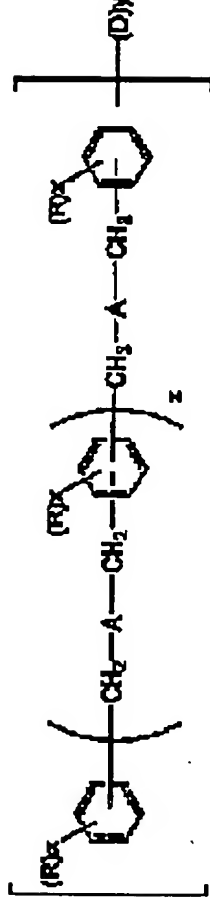
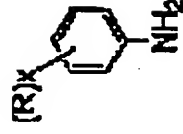
(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an azo dye being excellent in light fastness and water solubility and giving a recording fluid improved in image quality, rapid driability, and storage stability by introducing a specified azo bond into each of the structural units of an aromatic amine resin.

**SOLUTION:** An azo bond is introduced into each of the structural units of an aromatic amine resin

obtained by reacting an aromatic amine compound of formula I with a bishalogenomethyl derivative of formula II at 0-130°C for 5-40 hr to obtain a polymeric azo dye of formula III. In the formulae, R is H, hydroxyl, amino, carboxyl (carboxylate), sulfo (sulfonate), an alkyl, a halogenoalkyl, or an alkoxy; x is 0-3; A is an optionally substituted phenylene, an optionally substituted diphenylene, an optionally substituted diphenyl ether, or an optionally substituted naphthylene; D is an azo such as monoazo, disazo, trisazo, tetrakis azo or an amino, provided that at least one of them is an azo; z is 0-300; and y=z+2.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



|                                   |            |                       |                                       |                 |
|-----------------------------------|------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------|
| <b>THOMSON</b><br><b>DELPHION</b> |            | RESEARCH              | PRODUCTS                              | INSIDE DELPHION |
| Log Out                           | Work Files | My Account   Products | Search: Quick/Number Boolean Advanced |                 |

## The Delphion Integrated View

|  |   |
|--|---|
| Get Now: <input checked="" type="checkbox"/> PDF   <a href="#">More choices...</a> | Tools: Add to Work File: <a href="#">Create new Work File</a>       |
| View: <a href="#">INPADOC</a>   Jump to: <a href="#">Top</a>                       | <input checked="" type="checkbox"/> <a href="#">Email this to a</a> |

**Title:** JP2000186227A2: POLYMERIC AZO DYE AND ITS USE

**Country:** JP Japan

**Kind:** A2 Document Laid open to Public inspection I

**Inventor:** MATSUZAKI YORIAKI;  
OI TATSU;  
TAKUMA HIROSUKE;

**Assignee:** MITSUBI CHEMICALS INC  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

**Published / Filed:** 2000-07-04 / 1998-08-05

**Application Number:** JP1998000221834

**IPC Code:** C09B 69/10; B41J 2/01; B41M 5/00; C09D 11/00;

**Priority Number:** 1998-08-05 JP1998000221834

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an azo dye being excellent in light fastness and water solubility and giving a recording fluid improved in image quality, rapid drierability, and storage stability by introducing a specified azo bond into each of the structural units of an aromatic amine resin.

**SOLUTION:** An azo bond is introduced into each of the structural units of an aromatic amine resin obtained by reacting an aromatic amine compound of formula I with a bishalogenomethyl derivative of formula II at 0-130°C for 5-40 hr to obtain a polymeric azo dye of formula III. In the formulae, R is H, hydroxyl, amino, carboxyl (carboxylate), sulfo (sulfonate), an alkyl, a halogenoalkyl, or an alkoxy; x is 0-3; A is an optionally substituted phenylene, an optionally substituted diphenylene, an optionally substituted diphenyl ether, or an optionally substituted naphthylene; D is an azo such as monoazo, disazo, trisazo, tetrakis azo or an amino, provided that at least one of them is an azo; z is 0-300; and y=z+2.

**COPYRIGHT:** (C)2000,JPO

**INPADOC Legal Status:**

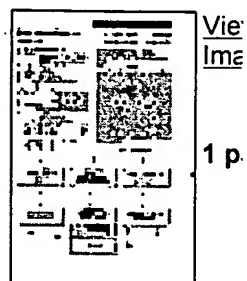
None

Get Now: [Family Legal Status Report](#)

**Family:**

| PDF                                 | Publication    | Pub. Date  | Filed      | Title                         |
|-------------------------------------|----------------|------------|------------|-------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | JP2000186227A2 | 2000-07-04 | 1998-08-05 | POLYMERIC AZO DYE AND ITS USE |
| <input checked="" type="checkbox"/> | JP0186227A2    | 2000-07-04 | 1998-08-05 |                               |
| 2 family members shown above        |                |            |            |                               |

**Other Abstract Info:** CHEMABS 133(06)075484J CHEMABS 133(06)075484J DERABS C2000-589644 DERABS C2000-589644



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-186227  
(P2000-186227A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------------------|
| C 0 9 B 69/10             |      | C 0 9 B 69/10 | A                       |
| B 4 1 J 2/01              |      | B 4 1 M 5/00  | E                       |
| B 4 1 M 5/00              |      | C 0 9 D 11/00 |                         |
| C 0 9 D 11/00             |      | B 4 1 J 3/04  | 1 0 1 Y                 |

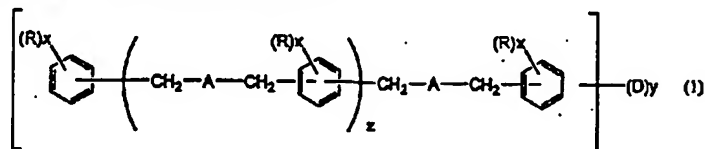
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

|           |                      |          |   |
|-----------|----------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平10-221834         | (71) 出願人 | 000005887<br>三井化学株式会社<br>東京都千代田区霞が関三丁目2番5号    |
| (22) 出願日  | 平成10年8月5日 (1998.8.5) | (72) 発明者 | 松▲崎▼ ▲頼▼明<br>神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内 |
|           |                      | (72) 発明者 | 大井 龍<br>神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内      |
|           |                      | (72) 発明者 | 詫摩 啓輔<br>神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内     |

(54) 【発明の名称】 高分子アゾ系染料及びその用途

(57) 【要約】 (修正有) 途。

【解決手段】 一般式1の高分子アゾ系染料及びその用



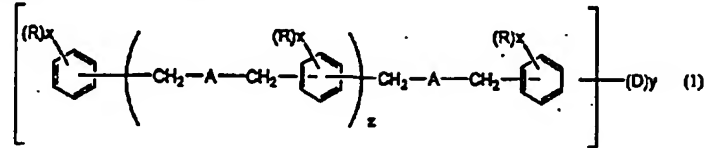
(R)は水素、ハロゲン、水酸基、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、アルキル基、ハロゲンアルキル基またはアルコキシ基を示し、互いに同一でも異なってもよく、xは0～3の整数を示し、同一でも異なってもよく、Aはいずれも置換されてもよいフェニレン、ジフェニレン、ジフェニルエーテルまたはナフチレン基を示し、Dはモノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾまたはテトラキスアゾ基あるいはアミ

ノ基を示し、互いに同一でも異なってもよく1つ以上はアゾ基であり、zは0～300の整数、yはz+2である。）

【効果】 本高分子アゾ系染料は水溶性が高く、耐光性に優れ、該高分子アゾ系染料を用いて調製した記録液も耐光性、保存安定性に優れ、該記録液を用いることで高品位で滲みのない画像形成、耐水性に優れた記録液を提供できる。

## 【特許請求の範囲】

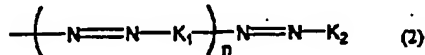
【請求項1】 芳香族アミン樹脂の構造単位中にアゾ結合を有していることを特徴とする下記一般式(1)(化



(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、アルキル基、ハロゲノアルキル基、またはアルコキシ基を示し、互いに同一でも、異なってもよく、xは0~3の整数を示し、同一でも異なってもよく、Aは置換されていてもよいフェニレン基、置換されていてもよいジフェニレン基、置換されていてもよいジフェニルエーテル基、または置換されていてもよいナフチレン基を示し、Dはモノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾまたはテトラキスアゾのアゾ基、あるいはアミノ基を示し、互いに同一でも異なってもよく、少なくとも1つはアゾ基であり、zは0~300の整数、yはz+2である。)

【請求項2】 アゾ基が下記一般式(2)(化2)で表される請求項1記載の高分子アゾ系染料。

【化2】



(式中、K<sub>1</sub>及びK<sub>2</sub>はカップラー残基であり、K<sub>1</sub>は置換されていてもよいフェニレン基、置換されていてもよいナフチレン基を示し、K<sub>2</sub>は置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいナフチル基を示し、nは0~3の整数であり、n≧2の時、K<sub>1</sub>は互いに同一でも、異なってもよい。)

【請求項3】 カップラーがベンゼンスルホン酸誘導体、安息香酸誘導体、フェノール誘導体、アニリン誘導体、ナフトレンスルホン酸誘導体、ナフトレンカルボン酸誘導体、ナフトール誘導体、ナフチルアミン誘導体、ピラズロン誘導体、またはピリドン誘導体であることを特徴とする請求項2記載の高分子アゾ系染料。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の高分子アゾ系染料を含有することを特徴とする水溶性インク。

【請求項5】 インクジェット記録方式の記録液に用いられる請求項1~3のいずれかに記載の高分子アゾ系染料。

【請求項6】 インクジェット記録方式の記録液に用いられる請求項4記載の水溶性インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な高分子アゾ系染料に関し、繊維染色用、各種インク、特にインクジェット記録方式及びその記録液に好適な高分子アゾ系染料及びそれを用いた水溶性インクに関する。

1)で表される高分子アゾ系染料。

【化1】

料及びそれを用いた水溶性インクに関する。

【0002】

【従来の技術】筆記用具あるいはインクジェット記録方式の記録液に用いられている水溶性インクは、基本的に染料、水及び有機溶剤から構成されるが、臭気、人体及び周辺環境への安全性の配慮から、水を主溶媒とする水性インクが主流となっている。また、染料としては、一般的に、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、及び直接性染料等の水溶性染料が使用される。

【0003】これらの染料及び水溶性インクには様々な特性が要求されている。特に、インクジェット記録方式の記録液に用いられる水溶性インクには、以下に示される様々な要求特性が挙げられる。すなわち、

(1)インクの粘度、表面張力、比電導度、密度、pH等の物性値が適当であること

(2)インクの長期保存安定性が良好であること

(3)溶解成分の溶解安定性が高く、ノズルを目詰まりさせないこと

(4)被記録材での速乾性が良好であること

(5)記録画像が鮮明性であり、耐光性、耐水性が良好であること

等である。しかし、これらの要求特性の全てを満足できるまでには至っていないのが現状である。また、上記の他に、マーカーペンに対する耐性等の印字性能も要求される。

【0004】これらの要求特性の中で、速乾性の向上を図ると記録画像に滲みが生じ鮮明性に欠け、画像品位の向上を図ると速乾性が劣るという問題がある。また、水溶性インクの場合、水溶性染料を使用しているため、記録画像に水が掛かった場合、染料が溶出し、記録画像が滲んだり、消失してしまうなど耐水性にも問題があり、様々な検討がなされている。例えば、インクの速乾性向上では、特開昭63-139964号公報等に界面活性剤の添加が記載されているが、高画像品位までには到っていない。また、その他、インクの耐水性向上では、顔料を色素として用いるインク、水溶性染料に加えて、さらに油溶性染料を色素として用いるインク、水溶性染料を用いた水性インクに有機溶剤や樹脂等を添加する方法等、多くの検討が行われている。

【0005】しかし、顔料を用いた場合には分散安定性が悪く保存安定性が不良であったり、ノズルの目詰まりを引き起こす等の問題があった。油溶性染料を用いた場

合には有機溶剤を用いているため、臭気等の環境衛生等に問題があったり、インクの滲みが大きく画像品位の低下を招くなどの問題もあった。添加剤を加えたインクの場合でも、保存安定性が不良であったり、ノズルの目詰まり、あるいはインクが高粘度化しインクの飛翔が悪い等の問題点があった。特にインクジェット記録方式に用いられるインクの諸特性においては、染料固有の特性に影響されるところが大きく、これら諸条件を満たす染料の創出が極めて重要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐光性、水溶性に優れた高分子アゾ系染料、及び該染料を用

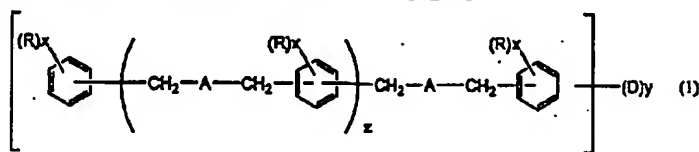
いることで高画像品位で速乾性に優れ、かつ保存安定性、耐水性に優れたインクジェット記録方式の記録液として有用な水溶性インクを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに到った。すなわち、本発明は、①芳香族アミン樹脂の構造単位中にアゾ結合を有していることを特徴とする下記一般式(1)(化3)で表される高分子アゾ系染料に関するものである。

【0008】

【化3】

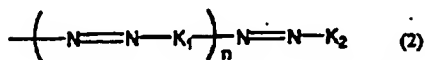


(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、アルキル基、ハロゲノアルキル基、またはアルコキシ基を示し、互いに同一でも、異なってもよく、xは0～3の整数を示し、同一でも異なってもよく、Aは置換されていてもよいフェニレン基、置換されていてもよいジフェニレン基、置換されていてもよいジフェニルエーテル基、または置換されていてもよいナフチレン基を示し、Dはモノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾまたはテトラキスアゾのアゾ基、あるいはアミノ基を示し、互いに同一でも異なってもよく、少なくとも1つはアゾ基であり、zは0～300の整数、yはz+2である。)

また、本発明は、②アゾ基が下記一般式(2)(化4)で表される前記①の高分子アゾ系染料に関するものである。

【0009】

【化4】



(式中、K<sub>1</sub>及びK<sub>2</sub>はカップラー残基であり、K<sub>1</sub>は置換されていてもよいフェニレン基、置換されていてもよいナフチレン基を示し、K<sub>2</sub>は置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいナフチル基を示し、nは0～3の整数であり、n≧2の時、K<sub>1</sub>は互いに同一でも、異なってもよい。)

【0010】さらに、本発明は、③カップラーがベンゼンスルホン酸誘導体、安息香酸誘導体、フェノール誘導体、アニリン誘導体、ナフトレンスルホン酸誘導体、ナフトレンカルボン酸誘導体、ナフトール誘導体、ナフトールアミン誘導体、ピラゾロン誘導体、または、ピリドン誘導体であることを特徴とする前記②の高分子アゾ系染料、

④前記①～③のいずれかの高分子アゾ系染料を含有することを特徴とする水溶性インク、

⑤インクジェット記録方式の記録液に用いられる前記①～③のいずれかの高分子アゾ系染料、

⑥インクジェット記録方式の記録液に用いられる前記④の水溶性インクに関するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の高分子アゾ系染料は、芳香族アミン樹脂の構造単位中にアゾ結合を有することを特徴とする前記一般式(1)で表される高分子アゾ系染料である。一般式(1)において、Rは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、アルキル基、ハロゲノアルキル基、またはアルコキシ基である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基の塩としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子等のアルカリ金属、アンモニウム塩、第一アミン、第二アミン、第三アミン等の有機アミン塩が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、ハロゲノアルキル基としてはトリフルオロメチル基等が挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。

【0012】一般式(1)において、Aは置換されていてもよいフェニレン基、置換されていてもよいジフェニレン基、置換されていてもよいジフェニルエーテル基、または置換されていてもよいナフチレン基を表す。置換されていてもよいフェニレン基としては無置換のフェニレン基、あるいはメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等で置換された

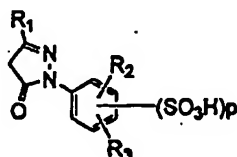
フェニレン基等が挙げられ、置換されていてもよいジフェニレン基としては無置換のジフェニレン基、あるいはメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等で置換されたジフェニレン基等が挙げられ、置換されていてもよいジフェニルエーテル基としては無置換のジフェニルエーテル基、あるいはメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等で置換されたジフェニルエーテル基等が挙げられ、または置換されていてもよいナフチレン基としては無置換のナフチレン基、あるいはメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等で置換されたナフチレン基等が挙げられる。

【0013】一般式(1)において、Dはモノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾまたはテトラキスアゾのアゾ基、あるいはアミノ基を表し、互いに同一でも異なってもよく、少なくとも1つはアゾ基である。また、一般式(1)において、 $z$ は0~300の整数、 $y$ は $z+2$ である。アゾ基としては、前記一般式(2)で表されるアゾ基が好ましい。一般式(2)において、 $K_1$ 及び $K_2$ はカップラーからの残基であり、 $K_1$ は置換されていてもよいフェニレン基、置換されていてもよいナフチレン基を示し、 $K_2$ は置換されていてもよいフェニル基、または置換されていてもよいナフチル基を示し、 $n$ は0~3の整数である。ただし、 $n \geq 2$ の時、 $K_1$ は互いに同一でも、異なってもよい。

【0014】カップラーとしては、アゾカップリング反応によりアゾ基を介して結合する化合物の全てが挙げられる。例えば、細田豊著「理論製造染料化学」昭和43年7月15日5版発行、(株)技報堂発行に記載の化合物、ピラゾロン誘導体、ピリドン誘導体、アニリン誘導体、安息香酸誘導体、フェノール誘導体、ナフトレン誘導体等が挙げられる。例えば、以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。ピラゾロン誘導体としては、下記一般式(化5)で表される化合物である。

【0015】

【化5】



(式中、 $R_1$ はアルキル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基を表し、 $R_2$ 、 $R_3$ はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表し、 $p$ は0、1または2を表す。)

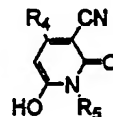
アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキ

シ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、カルボン酸エステル基としてはカルボキシメチル基、カルボキシエチル基等が挙げられ、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、要素原子等が挙げられる。

【0016】好適な化合物としては、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(4'-アミノフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-カルボキシ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-カルボキシエチル-5-ピラゾロン、1-(4'-スルホフェニル)-3-カルボキシエチル-5-ピラゾロン、1-(4'-スルホフェニル)-3-カルボキシエチル-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-メチル-5-イミノピラゾロン等のピラゾロン誘導体である。ピリドン誘導体としては、下記一般式(化6)で表される化合物である。

【0017】

【化6】



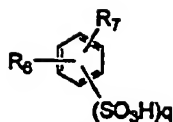
(式中、 $R_4$ はアルキル基、ハロゲンアルキル基を表し、 $R_5$ はアルキル基、ハロゲンアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリールオキシカルボニルアルキル基、アリール基、アラールキル基を表す。)

【0018】アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、ハロゲンアルキル基としてはトリフルオロメチル基、クロロエチル基等が挙げられ、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基等が挙げられ、アルコキシカルボニルアルキル基としては、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、プロポキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、ペンチルオキシカルボニルメチル基、ヘキシルオキシカルボニルメチル基等が挙げられ、アリールオキシカルボニルアルキル基としてはフェノキシカルボニルメチル基等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トルイル基、キシリジル基、ナフチル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基等が挙げられ、アラールキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。アニリン誘導体、安息香酸誘導体、フェノール誘導体としては、下記一般式(化7)で表される化合物である。

【0019】

【化7】



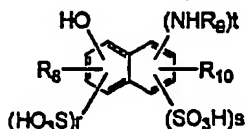


(式中、 $R_6$ 、 $R_7$  は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、水酸基、カルボン酸基を表し、 $R_6$ 、 $R_7$  のうち、少なくとも1つはアミノ基、カルボン酸基、またはヒドロキシ基であり、 $q$  は0、1または2を表す。)

【0020】アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、アルキルカルボニルアミノ基としてはメチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基等が挙げられ、アリールカルボニルアミノ基としてはフェニルカルボニルアミノ基、トリルカルボニルアミノ基等が挙げられ、アルキルスルホニルアミノ基としてはメチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、プロピルスルホニルアミノ基等が挙げられ、アリールスルホニルアミノ基としてはフェニルスルホニルアミノ基、トリルスルホニルアミノ基等が挙げられる。ナフタレン誘導体としては、下記一般式(化8)で表される化合物である。

【0021】

【化8】



(式中、 $R_9$ 、 $R_{10}$  は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、水酸基、カルボン酸基を表し、 $R_9$  は水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を表し、 $r$ 、 $s$  は0、1または2を表す。)

【0022】アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリル基等が挙げられ、アルキルカルボニル基としてはメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等が挙げられ、アリールカルボニル基としてはフェニルカルボニル基、トリルカルボニル基等が挙げられ、アル

キルスルホニル基としてはメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としてはフェニルスルホニル基、トリルスルホニル基等が挙げられる。

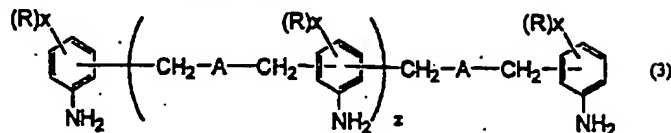
【0023】ナフタレン誘導体としては、例えば、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン-3-スルホン酸(以下J酸と略す)、N-フェニルJ酸、N-(p-メチルフェニル)J酸、N-メチルJ酸、N-アセチルJ酸、N-メチル-N-アセチルJ酸、N-ベンゾイルJ酸、N-(3-または4-カルボキシフェニル)J酸、N-(3-または4-スルホフェニル)J酸、N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)J酸、N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)J酸、N-(4-アミノベンゾイル)J酸、N-(4-アミノ-3-スルホベンゾイル)J酸、N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾイル)J酸、N-(4-ニトロフェニル)J酸、N-(4-ニトロベンゾイル)J酸、N-(4-アミノ-3-メチルベンゾイル)J酸、N-(3または4-カルボキシベンゾイル)J酸、N-(3または4-スルホベンゾイル)J酸、N-(β-ヒドロキシアチル)J酸、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン-3-スルホン酸(以下γ酸と略す)、N-フェニルγ酸、N-メチルγ酸、N-アセチルγ酸、N-メチル-N-アセチルγ酸、N-ベンゾイルγ酸、N-(3または4-カルボキシフェニル)γ酸、N-(3または4-スルホフェニル)γ酸、N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)γ酸、N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)γ酸、N-(4-アミノベンゾイル)γ酸、N-(4-アミノ-3-スルホベンゾイル)γ酸、N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾイル)γ酸、N-(4-ニトロフェニル)γ酸、N-(4-ニトロベンゾイル)γ酸、N-(4-アミノ-3-メチルベンゾイル)γ酸、N-(3または4-カルボキシベンゾイル)γ酸、N-(3または4-スルホベンゾイル)γ酸、N-(β-ヒドロキシアチル)γ酸、1-ヒドロキシ-8-アミノナフタレン-3、6-ジスルホン酸(以下H酸と略す)、N-アセチルH酸、N-ベンゾイルH酸、N-(p-トルエンスルホニル)H酸、N-(ベンゼンスルホニル)H酸、N-(p-クロルベンゾイル)H酸、1-ヒドロキシ-8-アミノナフタレン-3、5-ジスルホン酸(以下K酸と略す)、N-アセチルK酸、1-ヒドロキシ-8-アミノナフタレン-5、7-ジスルホン酸、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン-3、6-ジスルホン酸、1-ナフトール-3、6-ジスルホン酸、1-ナフトール、2-ナフトール、NW酸、L酸、GR酸、シェファー酸、G酸、R酸、S酸、SS酸等が挙げられる。

【0024】また、反応染料のごとく前記活性水素を有するカップラーにシアヌール酸を結合させて高分子アゾ

系染料としてもよい。本発明の高分子アゾ系染料を製造するに際して、アゾカップリング反応で用いる芳香族アミン樹脂は、下記一般式(3)(化9)で表される。

【0025】

【化9】



〔式中、R、A、xおよびzは一般式(1)の場合と同じ意味を表す。〕

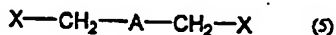
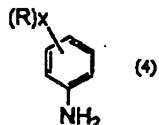
好ましい芳香族アミン樹脂としては、例えば、一般式(3)においてRが水素原子、スルホン酸基またはスルホン酸塩基で、Aがフェニレン基、ピフェニレン基、ジフェニルエーテル基またはナフチレン基である。また、zは0~300で、好ましくは1~300である。

【0026】本発明で使用する芳香族アミン樹脂(3)は、例えば、特開平1-123828号公報に記載の方法により製造できる。すなわち、第一段階として、一般式(4)(化10)で表される芳香族アミン化合物と、一般式

(5)(化10)で表されるビスハロゲノメチル誘導体とを、0~130℃で1~10時間反応させ、第二段階として130~240℃で5~40時間転位反応させることで製造される。更に、例えば、スルホン酸基あるいはスルホン酸塩基等が結合した芳香族アミン樹脂については、上記一般式(4)あるいは一般式(5)にスルホン酸基あるいはスルホン酸塩基等が結合した化合物を用いて製造するか、あるいは、芳香族アミン樹脂を製造した後、スルホン化等を行い製造する。

【0027】

【化10】



〔上式中、x、R及びAは一般式(1)の場合と同じであり、Xはハロゲン原子を示す。〕

【0028】一般式(4)で表される芳香族アミン化合物としては、ハロゲン原子、アミノ基、水酸基、カルボン酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、アルキル基、ハロゲノアルキル基、またはアルコキシ基等で置換されていてもよいアニリン誘導体が挙げられる。例えば、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-エチルアニリン、m-エチルアニリン、p-エチルアニリン、o-イソプロピルアニリン、m-イソプロピルアニリン、p-イソプロピルアニリン、o-n-プロピルアニリン、o-tert-ブチルアニリン、p-tert-ブチルアニリン、o-n-ブチルアニリン、p-sec-ブチルアニリン、2,3-キシリジン、2,4-キシリジン、2,6-キシリジン、3,4-キシリジン、3,5-キシリジン、2-メチル-3-エチルアニリン、2-メチル-4-イソプロピルアニリン、2,6-ジエチルアニリン、2-エチル-5-tert-ブチルアニリン、2,4-ジイソプロピルアニリン、o-トリフルオロメチルアニリン、m-トリフルオロメチルアニリン、p-トリフルオロメチルアニリン、4-クロロアニリン、4-ブromoアニリン、4-フルオロアニリン、3-クロロアニリン、3-ブromoアニリン、3,4-ジクロロアニリン、3-クロロ-o-トルイジン、3-クロロ-p-トルイジン、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-

アミノフェノール、2-アミノ-4-クレゾール、4-アミノ-2-tert-ブチルフェノール、2-アミノ-1,3-レゾルシン、4-アミノ-1,3-レゾルシン、2-アミノハイドロキノン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、4-メトキシアニリン、2-イソプロポキシアニリン、2,4-ジメトキシアニリン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノエチルベンゼン、2,6-ジアミノエチルベンゼン、2,4-ジアミノイソプロピルベンゼン、2,4-ジアミノ-tert-ブチルベンゼン等を挙げることができる。なお、好適な化合物はアニリン、トルイジン類、トリフルオロメチルアニリン類である。

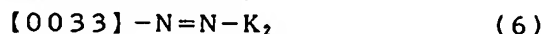
【0029】一般式(5)で表されるビスハロゲノメチル誘導体としては、例えば、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-o-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-m-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジブromo-o-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジブromo-m-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジブromo-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジフルオロ-o-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジフルオロ-m-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジフルオロ-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジヨード-o-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジヨード-m-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジヨード-p-キシレン、4,4'-ビス(クロロメチル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(クロロメチル)ジフェニル、2,6-ビス

(クロロメチル)ナフタレン、4, 4'-ビス(プロモメチル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(プロモメチル)ジフェニル、2, 6-ビス(プロモメチル)ナフタレン、4, 4'-ビス(フルオロメチル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(フルオロメチル)ジフェニル、4, 4'-ビス(ヨードメチル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ヨードメチル)ジフェニル、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-2-メチル-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-3-メチル-m-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-2, 5-ジメチル-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジプロモ-2, 5-メチル-p-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-2, 4-ジメチル-1, 3-キシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-2, 4-ジメチル-1, 5-キシレン、等を挙げることができる。なお、これらの中で好適な化合物は、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-p-キシレンである。

【0030】本発明で使用する芳香族アミン樹脂は、芳香族アミン化合物とビスハロゲンメチル誘導体のモル比を変えることで、一般式(3)における $z$ が0のものを主成分とする低分子量樹脂から、 $z$ が300程度までの高分子量樹脂まで任意に合成することができる。

【0031】本発明の高分子アゾ系染料は、常法に従い、例えば、(細田豊著「理論製造染料化学」、135～234頁、579～672頁、昭和43年7月15日5版発行、(株)技報堂発行に記載の方法に準じて、通常のアゾ化、カップリング反応の繰り返しにより製造することができる。その際、芳香族アミン樹脂は、アゾカップリング反応において、アミン成分あるいはカップラー成分のいずれかに用いて本発明の高分子アゾ系染料を製造することができる。

【0032】アゾカップリング反応のアミン成分として用いる場合、一般式(3)で表される化合物をジアゾ化し、カップラーと反応させる。一方、アゾカップリング反応のカップラー成分として用いる場合、前記の芳香族アミン化合物をジアゾ化し、一般式(3)で表される化合物と反応させる。さらに、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラキスアゾ等のアゾ系染料は、前記のアゾカップリング反応を繰り返すことで製造される。例えば、一般式(2)において $n=0$ の場合、一般式(3)で表される化合物を、鉍酸中0～30℃で亜硝酸ナトリウムを用いてジアゾ化し、残基 $K_2$ のカップラーと温度0～30℃、用いるカップラーに $\text{pH}$ 3～5あるいは $\text{pH}$ 5～10の範囲でカップリングして、モノアゾ基が下記一般式(6)で表される化合物を製造することができる。勿論、これ以外の製造方法によっても、本発明の化合物は製造することができる。

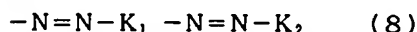


また、一般式(2)において $n=1$ の場合、まず、一般式(3)で表される化合物を、鉍酸中0～30℃で亜硝酸ナトリウムを用いてジアゾ化し、残基 $K_1$ のカップラ

ーと温度0～30℃、カップラーに $\text{pH}$ 3～5あるいは $\text{pH}$ 5～10の範囲でカップリングし、モノアゾ基が下記一般式(7)で表される化合物を製造する。



ついで、モノアゾ基が一般式(7)で表される化合物を公知の方法、例えば、鉍酸中0～30℃で亜硝酸ナトリウムを用いてジアゾ化し、残基 $K_2$ のカップラーと温度0～30℃、カップラーに $\text{pH}$ 3～5あるいは $\text{pH}$ 5～10の範囲でカップリングして、ジスアゾ基が下記一般式(8)で表される化合物を製造することができる。



更に、 $n=2$ であるトリスアゾ化合物、 $n=3$ であるテトラキスアゾ化合物は、前記ジスアゾ化合物の製造方法と同様にアゾカップリングを繰り返すことで製造することができる。勿論、これ以外の製造方法によっても、本発明の化合物を製造することができる。

【0034】また、本発明で使用する芳香族アミン樹脂は、構造単位中に複数のアミノ基を有しているため、これに応じて複数のアゾ残基を導入することができる。その際、芳香族アミン樹脂の構造単位中に複数のアゾ残基を導入する方法は、芳香族アミン樹脂のアミン当量(過塩素酸-氷酢酸法で測定した値)に合わせて、導入数に応じた必要量のジアゾ化試薬によりジアゾ化し、用いたジアゾ化試薬の当量以上のカップラーと反応させることで製造することができる。

【0035】本発明の高分子アゾ系染料は、遊離酸の状態でも、また、塩の形態でもよく、使用に際してはいずれの形態で使用されてもよい。塩としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、アルキルアンモニウムまたはヒドロキシルアルキルアンモニウムの塩、アンモニア、アルキルアミンまたはヒドロキシルアルキルアミン、カルボキシ置換アミン等の有機アミンの塩等が例示される。これらは単一の塩として用いられてもよく、複数の塩の混合物として用いられてもよく、また一部は遊離酸の形態のままであってもよい。また、必要に応じて、適宜、塩交換を行っても差し支えない。

【0036】上記の製造方法で得られる高分子アゾ系染料は、一般式(1)で表されるものであり、 $z$ が0～300の混合物として得られる。また、混合物をカラムクロマトグラフィー等によって精製し、単一化合物として単離することもできる。本発明の用途においては、本発明の高分子アゾ系染料は、混合物の状態でも、また、単一化合物の状態でも使用可能である。

【0037】本発明の高分子アゾ系染料は、高い水溶性と定着性を有しているため、各種繊維、紙、皮革、絹、樹脂等の染色または捺染に用いることができる。本発明の高分子アゾ系染料は、各種インク、特にインクジェット記録方式の記録液用の色素として有用である。本発明の高分子アゾ系染料はそのままでも使用可能であるが、

特にインクジェット記録方式の記録液として用いる場合、染料中に含まれる無機塩等による記録装置の吐出ノズルの目詰まりを防止するために、例えば、イオン交換樹脂や限外濾過による脱塩処理や、その他の脱塩処理方法等による精製を行った後に用いることもできる。

【0038】本発明の水溶性インクは、本発明の高分子アゾ系染料を含有するもので、高分子アゾ系染料、水、及び、必要に応じて、有機溶剤を含有するものである。一般式(1)で表される高分子アゾ系染料は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。その使用量は、用途、目的、染料の種類、インク組成、インクの印字濃度、目詰まり性によって異なる。水溶性インクとしては、高分子アゾ系染料は0.5~20%、水は0.1~99.5%、有機溶剤は0~80%が好ましい範囲である。また、インクの色調を調整するために、その他の水溶性染料や、インク特性を損なわない程度に、公知の染料や顔料をエマルジョンあるいは微分散状態に処理したものを添加しても差し支えない。

【0039】本発明の水溶性インクでは、溶媒成分は、主として水である。また、インクの乾燥防止、染料の溶解性を向上させる等の目的で、水に有機溶媒を混合して使用することもできる。有機溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、チオグリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で、または2種類以上を混合して用いてもよく、その使用量は、全溶媒の5~50重量%の範囲が好ましい。

【0040】本発明の水溶性インクでは、インクの耐水性を向上させるため、インクのpHは8以上が好ましい。また、耐水性を更に向上させるために、アンモニア等のアミン類とトリエタノールアミン等のヒドロキシアミン類を併用することが好ましい。その使用量は、インクに対して0.001~10重量%程度が好ましい。これらのアミン類は、本発明の高分子アゾ系染料と対イオ

ンを形成させて用いてもよい。また、本発明の高分子アゾ系染料を含有するインクでは、尿素、チオ尿素及びこれら誘導体を併用してもよい。使用量はインクに対して0.1~15重量%程度が好ましい。

【0041】また、本発明の水溶性インクには、必要に応じて、従来使用されている種々の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、キレート化剤、水溶性ポリマー、マスキング剤、防かび剤、防腐剤、粘度調節剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗値調整剤、近赤外線吸収剤、浸透剤等を添加することができる。前記の組成で構成される本発明の水溶性インクは、筆記用具等のインクあるいはインクジェット記録方式のインクとして、記録特性、保存安定性、被記録材への定着性、記録画像の鮮明性、耐光性、耐水性等に優れたものである。

【0042】本発明の水溶性インクは、本発明の高分子アゾ系染料を、水、有機溶剤、必要に応じて、前記で挙げた添加物等とともに溶解させ、不溶物を除去するためメンブランフィルター等の微小孔径のフィルターで濾過することで製造される。このように製造された水溶性インクは、特にインクジェット記録方式の記録液として有用であるが、その他、ボールペン、フェルトペン、万年筆等の筆記用具のインクとしても使用される。

#### 【0043】

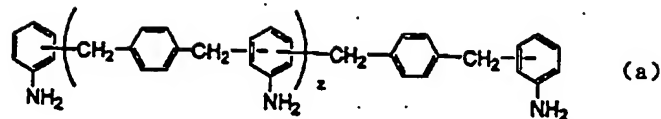
【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、「化合物( )」を主成分とする高分子アゾ系染料」とは、構造式( )で表される化合物を最も多く含有し、かつ、その合成に際して生成するy、zの異なる化合物をも含有する混合物からなる染料を意味する。また、実施例中の「部」は重量部を示し、「%」は重量%を示し、アゾ系染料は遊離酸の構造で示す。

#### 【0044】合成例1

攪拌機、温度計を装着した反応容器に、アニリン111.6部及び $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン70部を装入し、窒素通気下で、100℃まで加熱し、3時間攪拌した。さらに200℃まで加熱し20時間攪拌した。反応終了後、90℃まで冷却して、15%苛性ソーダ230部を加えて攪拌した。静置後、下層の水層を分液除去し、飽和食塩水を加えて洗浄分液した。窒素気流下、加熱脱水を行い、無機塩等を除去した後、真空下、濃縮して未反応のアニリンを除去し、化合物(a)(化11)で表される芳香族アミン樹脂100部を得た。この芳香族アミン樹脂のアミン当量(過塩素酸-氷酢酸法)を測定したところ、0.65当量/100gであり、重量平均分子量は880であった。

#### 【0045】

#### 【化11】



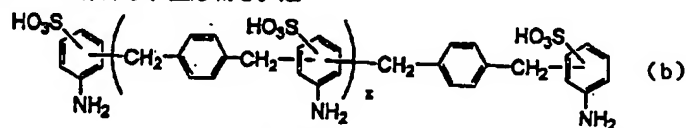
## 【0046】合成例2

水500部と96%硫酸32.5部の混合液に、合成例1で得た芳香族アミン樹脂50部を、50℃以下で加えて、固形状の硫酸塩を形成させた。100℃まで加熱し、水を減圧除去した後、この固形物を190℃で5時間加熱した。その後、20℃に冷却し、固形物をろ過

し、冷水で洗浄して、下記式(b) (化12) で表される芳香族アミン樹脂39部を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は1040であった。

## 【0047】

## 【化12】



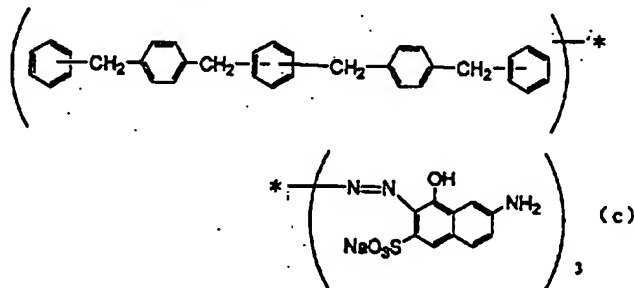
## 【0048】実施例1：化合物(c)を主成分とする高分子アゾ系染料の合成

水50部、35%塩酸7.5部に、合成例1で得られた芳香族アミン樹脂5部を加えて、10℃以下に冷却した。10℃以下で20%亜硝酸ナトリウム水溶液13.3部を滴下し2時間攪拌し、スルファミン酸0.5部を加えてジアゾ溶液とした。別に水100部、水酸化ナトリウム1.4部の溶液に、γ酸8.4部を加え10℃以下に冷却してカップラー溶液とした。このカップラー溶液へ、10℃以下で、前記ジアゾ溶液を1時間かけて加

え2時間攪拌した。アゾカップリング終了後、食塩を加えて、晶析させた。この結晶をろ過し、飽和食塩水で洗浄、乾燥して赤色固体11.2部を得た。この固体を、高速液体クロマトグラフィーにより組成分析を行ったところ、化合物(c) (化13) を主成分とする高分子アゾ系染料であった。該化合物の水中での吸収極大波長は511nmであった。

## 【0049】

## 【化13】



## 【0050】・インクの調製

下記に示す組成で、それぞれの化合物を混合溶解させ、

|               |     |
|---------------|-----|
| 高分子アゾ系染料(c)   | 3%  |
| ジエチレングリコール    | 30% |
| N-メチル-2-ピロリドン | 10% |
| イオン交換水        | 57% |

## ・特性の評価

上記で調製したインクを、バブルジェット方式インクジェットプリンターBJC-35v (キャノン社製) 用インクカートリッジに充填し、同プリンターにより印字及び画像記録を行い、下記の項目について試験を行った。その結果、(A) 画像評価：◎、(B) 耐水性評価：◎、(C) 耐光性評価：◎、(D) インクの保存安定性評価：○、であり良好であった。

【0051】なお、各試験項目の評価基準は下記の通りである。

孔径0.45ミクロンのテフロンフィルターでろ過してインクを調製した。

(A) 画像評価：普通紙に画像を形成させ、しみ状態を目視により判定した。

評価基準：しみがなく、濃度も高く鮮明：◎

しみがあるが画像には影響なし：○

しみが目立つ：×

(B) 耐水性評価：試験の画像記録された普通紙の印字部分に、水を一滴滴下し自然乾燥後、反射濃度計(マクベス社製)を用い、印字濃度(OD値)を測定し、耐水性評価を行った。

評価基準：OD値が100～80%：◎、OD値が80～70%：○、

OD値が70~50% : Δ、 OD値が50%未満 : ×

(C) 耐光性評価: キセノンフェードメーター (スガ試験機社製) を用い、印字部分に100時間照射した後、

評価基準: OD値が100~80% : ◎、 OD値が80~70% : ○、

OD値が70~50% : Δ、 OD値が50%未満 : ×

(D) インクの保存安定性評価: 記録液を40℃で3ヶ月間保存後、上記プリンターで長時間連続記録して、目詰まりの有無を観察した。

評価基準: 異常なし : ○、 異常あり : ×

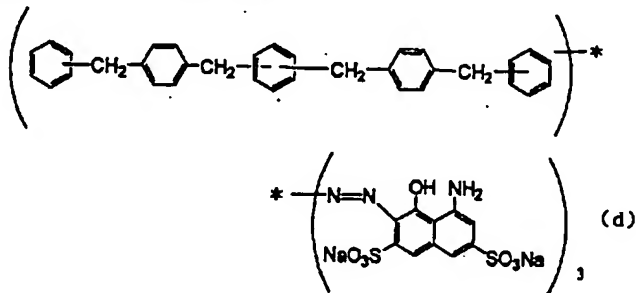
【0052】実施例2: 化合物(d)を主成分とする高分子アゾ系染料の合成

水50部、35%塩酸7.5部に、合成例1で得られた芳香族アミン樹脂5部を加えて、10℃以下に冷却した。10℃以下で20%亜硝酸ナトリウム水溶液13.3部を滴下し2時間攪拌し、スルファミン酸0.5部を加えてジアゾ溶液とした。別に水100部、水酸化ナトリウム1.3部、炭酸水素ナトリウム6.3部の溶液

に、H酸18.4部を加え10℃以下に冷却してカップラー溶液とした。このカップラー溶液へ、10℃以下で、前記ジアゾ溶液を1時間かけて加え2時間攪拌した。アゾカップリング終了後、食塩を加えて、晶析させた。この結晶を濾過、飽和食塩水で洗浄、乾燥して赤色固体21.1部を得た。この固体を高速液体クロマトグラフィーにより分析した結果、化合物(d) (化14)を主成分とする高分子アゾ系染料であった。該化合物の水中での吸収極大波長は535nmであった。

【0053】

【化14】



【0054】・インクの調製

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解さ

|               |     |
|---------------|-----|
| 高分子アゾ系染料 (d)  | 3%  |
| ジエチレングリコール    | 30% |
| N-メチル-2-ピロリドン | 10% |
| イオン交換水        | 57% |

・特性の評価

実施例1に記載の方法で、上記インクを用い特性の評価を行った。その結果、(A) 画像評価: ◎、(B) 耐水性評価: ○、(C) 耐光性評価: ◎、(D) インクの保存安定性評価: ○、であり良好であった。

【0055】実施例3: 化合物(f)を主成分とする高分子アゾ系染料の合成

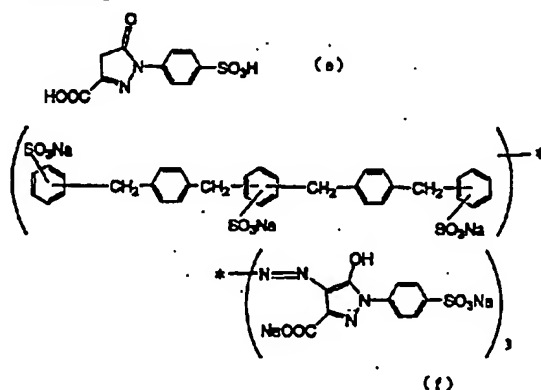
水50部、炭酸ナトリウム2部に、合成例2で得た芳香族アミン樹脂3部を加えて溶解させた後、亜硝酸ナトリウム1.6部を加えて、10℃以下に冷却した。10℃以下で、1時間かけて10%塩酸を滴下した。2時間攪拌した後、スルファミン酸0.5部を加えてジアゾ溶液とした。別に水50部、水酸化ナトリウム0.8部の溶液に、下記化合物(e) (化15) 5.9部を加え10℃以下に冷却してカップラー溶液とした。このカップラー溶液へ、10℃以下で、前記ジアゾ溶液を1時間かけて加え2時間攪拌した。アゾカップリング終了後、食塩を加えて、晶析させた。この結晶を濾過、飽和食塩水で

せ、孔径0.45ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

洗浄、乾燥して黄色固体9.2部を得た。この固体を高速液体クロマトグラフィーにより分析した結果、化合物(f) (化15)を主成分とする高分子アゾ系染料であった。該化合物の水中での吸収極大波長は443nmであった。

【0056】

【化15】



【0057】・インクの調製

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解さ

高分子アゾ系染料(f)

3%

ジエチレングリコール

30%

N-メチル-2-ピロリドン

10%

イオン交換水

57%

・特性の評価

実施例1に記載の方法で、上記インクを用い特性の評価を行った。その結果、(A)画像評価：◎、(B)耐水性評価：◎、(C)耐光性評価：◎、(D)インクの保存安定性評価：○、であり良好であった。

【0058】実施例4～23

実施例1～3の高分子アゾ系染料の合成方法に準じて表1(表1～5)に示す化合物を主成分とする高分子アゾ系染料を合成した。なお、表1において、y'は表中のDの個数を示し、y-y'はアミノ基の個数を示す。イ

せ、孔径0.45ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

インクの調製は、実施例1において、表1に示す化合物が主成分である高分子アゾ系染料を用い、それ以外は同様な組成比にて行った。その結果、表1に示す様に、全てのインクにおいて、本発明の高分子アゾ系染料を用いた場合、長期に渡る保存安定性に優れたものとなった。記録画像においても良好で滲みもなく、耐水性、耐光性に優れたものであった。

【0059】

【表1】


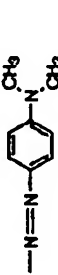
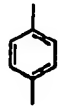

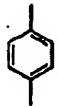


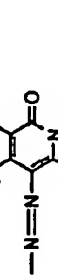
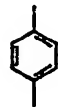
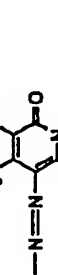
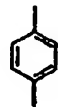
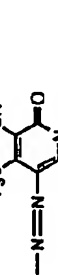
| 実施例 | 構造式               |   |  |   |    |   | 色調   | 画像 | 耐水性 | 耐光性 | 保存安定性 |
|-----|-------------------|---|--|---|----|---|------|----|-----|-----|-------|
|     | R                 | A   | D  | x | y' | z |      |    |     |     |       |
| 4   | SO <sub>3</sub> H |    |    | 1 | 1  | 1 | イエロ- | ○  | ◎   | ○   | ○     |
| 5   | SO <sub>3</sub> H |    |    | 1 | 1  | 1 | イエロ- | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 6   | H                 |    |    | 1 | 1  | 1 | イエロ- | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 7   | SO <sub>3</sub> H |    |    | 1 | 3  | 1 | イエロ- | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 8   | SO <sub>3</sub> H |  |  | 1 | 3  | 1 | イエロ- | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 9   | SO <sub>3</sub> H |  |  | 1 | 1  | 1 | イエロ- | ○  | ◎   | ◎   | ○     |

表1.

【0060】

【表2】



表1. (続き)


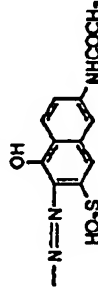

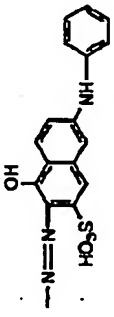
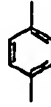
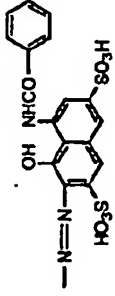

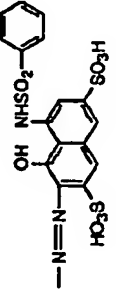

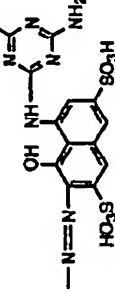

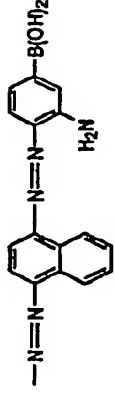
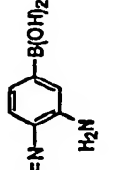

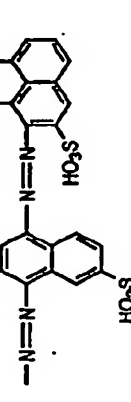
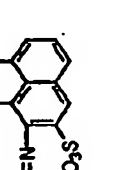
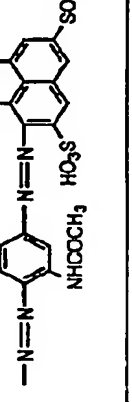
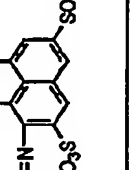

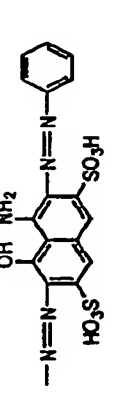
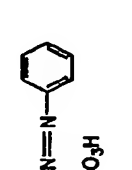
| 実施例 | 構造式               |   |  |   |       | 色調   | 固相 | 耐水性 | 耐光性 | 保存安定性 |
|-----|-------------------|---|--|---|-------|------|----|-----|-----|-------|
|     | R                 | A   | D  | x | y' z  |      |    |     |     |       |
| 10  | SO <sub>3</sub> H |    |    | 1 | 1 1 1 | マゼンタ | ○  | ◎   | ○   | ○     |
| 11  | SO <sub>3</sub> H |    |    | 1 | 1 1 1 | マゼンタ | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 12  | H                 |    |    | 1 | 3 1   | マゼンタ | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 13  | H                 |    |   | 1 | 3 1   | マゼンタ | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 14  | H                 |  |  | 1 | 1 1 1 | マゼンタ | ○  | ◎   | ◎   | ○     |


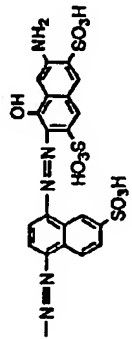

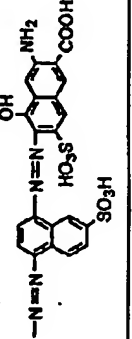

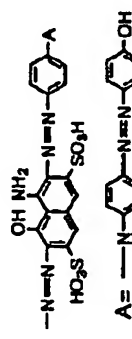

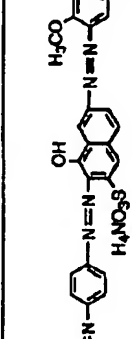

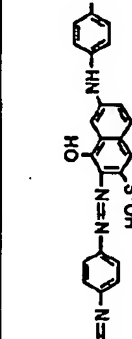
表1. (続き)

| 実施例 | 構造式   |  |  |   |   | 色調 | 画像   | 耐水性 | 耐光性 | 保存安定性 |
|-----|---|--|--|---|---|----|------|-----|-----|-------|
|     | R   | A  | D  | x | y | z  |      |     |     |       |
| 15  |    |    |    | 1 | 1 | 1  | マゼンタ | ◎   | ○   | ○     |
| 16  |    |    |    | 1 | 1 | 1  | シアン  | ◎   | ◎   | ○     |
| 17  | H   |   |   | 1 | 1 | 1  | シアン  | ◎   | ◎   | ○     |
| 18  |  |  |  | 1 | 1 | 1  | シアン  | ◎   | ◎   | ○     |

【0062】

【表4】

表1. (続き)

| 実施例 | 構造式               |   |  |   |       | 色調   | 画像 | 耐水性 | 耐光性 | 保存安定性 |
|-----|-------------------|---|--|---|-------|------|----|-----|-----|-------|
|     | R                 | A   | D  | x | y' z  |      |    |     |     |       |
| 19  | SO <sub>3</sub> H |    |    | 1 | 1 1 1 | ブライク | ○  | ◎   | ○   | ○     |
| 20  | SO <sub>3</sub> H |    |    | 1 | 1 1 1 | ブライク | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 21  | H                 |    |    | 1 | 1 1 1 | ブライク | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 22  | SO <sub>3</sub> H |   |   | 1 | 1 1 1 | ブライク | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 23  | SO <sub>3</sub> H |  |  | 1 | 1 1 1 | ブライク | ○  | ◎   | ◎   | ○     |

【0063】

【表5】

| 実施例 | 構造式 |   |   |        | 色調   | 画像 | 耐水性 | 耐光性 | 保存安定性 |
|-----|-----|---|---|--------|------|----|-----|-----|-------|
|     | R   | A | D | x y' z |      |    |     |     |       |
| 24  | H   |   |   | 1 1 2  | マゼンタ | ○  | ◎   | ○   | ○     |
| 25  | H   |   |   | 1 1 5  | マゼンタ | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 26  | H   |   |   | 1 3 10 | マゼンタ | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 27  | H   |   |   | 1 2 10 | シアン  | ○  | ◎   | ◎   | ○     |
| 28  | H   |   |   | 1 4 10 | イエロー | ○  | ◎   | ◎   | ○     |

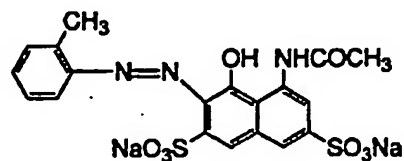
表1. (続き)

## 【0064】比較例

下記のマゼンタ色アゾ系染料 (g) (化16) を用い、実施例2のインクの調製方法に従い、インクを調製し、同様に特性評価を行った。その結果、(A) 画像評価：○、(B) 耐水性評価：×、(C) 耐光性評価：△、(D) インクの保存安定性評価：○であった。本発明の高分子アゾ系染料に比べ、特に耐水性評価において著しく悪かった。

## 【0065】

## 【化16】



## 【0066】

【発明の効果】本発明の高分子アゾ系染料は、水溶性が高く、耐光性に優れたもので、該高分子アゾ系染料を用いて調製した本発明の水溶性インクも耐光性、保存安定性に優れた性能を示す。特にインクジェット記録方式の

( 7 ) 100-186227 ( P2000-18JL8

記録液として使用する場合、該記録液を用いることで高  
品位で滲みのない画像形成が可能となり、記録画像も耐

水性に優れた特性を有する、優れた記録液を提供するこ  
とができる。